

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK

In re application of:)
Jae-yul Ryu et al.)
For: CARBONACEOUS ACTIVE)
MATERIAL FOR LITHIUM)
SECONDARY BATTERY)



REQUEST FOR PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely Korean Patent Application No. 1998 49390 filed November 18, 1998. A certified copy of this document is submitted herewith.

Respectfully submitted,

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN

Dated: _____

7/29/99



Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

12400 Wilshire Boulevard
Seventh Floor
Los Angeles, California 90025
(310) 207-3800

1c511 U.S. PTO
09/363578



대한민국 특허청

KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 1998년 특허출원 제49390호
Application Number

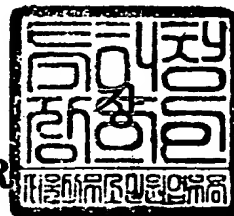
출원년월일 : 1998년 11월 18일
Date of Application

출원인 : 삼성전관 주식회사
Applicant(s)

1999년 6월 18일

특허청

COMMISSIONER



특허출원서

【출원번호】 98-049390

【출원일자】 1998/11/18

【발명의 국문명칭】 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질

【발명의 영문명칭】 A CARBON-BASED ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM ION BATTERY

【출원인】

【국문명칭】 삼성전관주식회사

【영문명칭】 SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO., LTD.

【대표자】 손 욱

【출원인코드】 14001954

【출원인구분】 국내상법상법인

【전화번호】 0331-210-7782

【우편번호】 442-390

【주소】 경기도 수원시 팔달구 신동 575번지

【국적】 KR

【대리인】

【성명】 김원호

【대리인코드】 A137

【전화번호】 02-3458-0880

【우편번호】 135-080

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 825-33

【대리인】

【성명】 이상현

【대리인코드】 H428

【전화번호】 02-553-5990

【우편번호】 135-080

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 825-33

【발명자】

【국문성명】 류재울

【영문성명】 RYU, Jae Yul

【주민등록번호】 720116-1841017

【우편번호】 330-300

【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24-1

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 윤상영

【영문성명】 YOON, Sang Young

【주민등록번호】 640427-1912717

【우편번호】 330-300

【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24-1

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 심규윤
【영문성명】 SHEEM, Kyou Yoon
【주민등록번호】 690216-1674819
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24-1
【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 김상진
【영문성명】 KIM, Sang Jin
【주민등록번호】 731029-1068515
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24-1
【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 최완욱
【영문성명】 CHOI, Wan Uk
【주민등록번호】 661109-1804351
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24-1
【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인 김원호 (인)
대리인 이상현 (인)

【심사청구】 특허법 제60조의 규정에 의하여 위와 같이 출원심사를 청구합니다.

대리인 김원호 (인)
대리인 이상현 (인)

【수신처】 특허청장 귀하

【수수료】

【기본출원료】	13 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	6 항	301,000 원
【합계】	330,000 원	

【첨부서류】 1. 요약서, 명세서(및 도면) 각 1통

2. 출원서 부분, 요약서, 명세서(및 도면)을 포함하는 FD부분 1통

3. 위임장(및 동 번역문)

【요약서】

【요약】

결정성 흑연과 비정질 탄소의 단점을 최소화하고 장점을 최대화시킨 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질을 제공하기 위한 것으로서, 시차열 분석시 발열 피크가 2개 이상이며, 상기 2개 이상의 발열 피크가 서로 겹쳐져 쇼울더(shoulder)를 이루며, 2개 이상의 발열 피크간의 온도 차이가 200℃ 미만인 탄소재 활물질은 가역 용량이 크고, 비가역 용량이 작으며, 충방전 효율, 고율에서의 용량 및 사이클 수명이 우수하다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 활물질의 시차열 분석 결과를 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

산업상 이용 분야

본 발명은 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 시차열 분석시 발열 피크가 2개 이상 나타나며, 2개 이상의 발열 피크가 서로 겹쳐져 쇼울더(shoulder)를 이루는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질에 관한 것이다.

종래 기술

리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질은 크게 결정성 흑연과 비정질 탄소로 나뉘어진다. 결정성 흑연은 우수한 전압 평탄성과 함께 높은 충방전 효율 등의 장점이 있으나, 흑연 육각면의 엣지(edge)가 전해액에 많이 노출되어 있을 경우에는 전해액과의 부반응에 의해 충방전 효율이 떨어진다. 비정질 탄소는 높은 방전 용량을 나타내지만 비가역 용량이 크고, 충방전 효율이 떨어지며, 전압 평탄성도 우

수하지 못하다. 이에 결정성 흑연과 비정질 탄소의 장점을 한꺼번에 이용하기 위해 두 물질을 혼합하여 사용하려는 시도가 있었으나 장점 이외에 단점까지도 나타나 실용화가 어려웠다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명의 목적은 결정성 흑연과 비정질 탄소의 단점을 최소화하고 장점을 최대화시킨 활물질을 제공하기 위한 것으로서, 전압 평탄성, 초기 충방전 효율, 고율 충방전 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 시차열 분석(differential thermal analysis)시 발열 피크가 2개 이상 나타나며, 상기 2개 이상의 발열 피크가 서로 겹쳐져 쇼울더(shoulder)를 이루는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질을 제공한다. 이때, 상기 2개 이상의 발열 피크간 온도 차이는 200℃ 미만인 것이 바람직하다.

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

결정성 흑연에 대해 시차열 분석을 실시하면 통상적으로 1개의 발열 피크가 800℃ 이상에서 나타나고, 비정질 탄소의 경우에는 1개의 발열 피크가 700℃ 이하에서 나타난다. 이와 비교하여 시차열 분석시 발열 피크가 2개 이상이고, 이 2개 이상의 발열 피크가 서로 겹쳐져 쇼울더(shoulder)를 이루는 탄소재 활물질은 결정성 흑연과 비정질 탄소의 장점을 최대화하면서 단점을 최소로 나타냄을 발견하고

본 발명을 완성하게 되었다. 상기 쇼올더를 형성하는 2개 이상의 발열 피크는 500-1000℃에서 나타나며, 발열 피크간의 온도 차이는 200℃ 미만인 것이 바람직하다.

이러한 특성을 나타내는 탄소재 활물질은 천연 흑연 또는 인조 흑연의 표면을 개질시키거나, 천연 흑연 또는 인조 흑연과 비정질 탄소를 복합화함으로써 제조 가능하다.

천연 흑연 또는 인조 흑연의 표면을 개질시키는 방법으로는 페놀 수지 등의 비정질 탄소 전구체를 유기 용매에 녹인 후, 여기에 결정성 흑연 입자를 혼합하여 결정성 흑연 표면에 비정질 탄소 전구체를 코팅시키고, 이 혼합 용액을 환류 반응시키고, 여과하여 얻은 분말을 약 1000℃에서 열처리하는 방법이 사용될 수 있다. 제조된 활물질은 결정성 흑연 코어(core)를 비정질 탄소 셸(shell)이 균일하게 둘러싼 형태의 탄소재 활물질이다.

천연 흑연 또는 인조 흑연과 비정질 탄소를 복합화한 탄소재 활물질은 비정질 탄소 전구체를 용매에 용해, 용융, 연화(softening) 또는 분산시켜서 비정질 탄소 전구체 용액을 제조하고, 상기 비정질 탄소 전구체 용액으로 하나 이상의 결정성 흑연 일차 입자를 코팅 및 조립(造粒), 구형화하여 이차 입자를 제조한 후, 이를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다. 물론, 결정성 흑연과 비정질 탄소를 복합화할 수 있는 다른 방법들도 사용될 수 있다.

비정질 탄소 전구체로는 석탄계 찌꺼기, 석유계 찌꺼기, 석탄계 오일, 석유계 중질유 또는 페놀 수지, 폴란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수

있다. 보다 고용량이면서 작은 비가역 용량을 나타내도록 석탄계 핏치, 석유계 핏치를 사용하는 것이 바람직하며, 이때 석탄계 핏치 또는 석유계 핏치, 고분자 수지를 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 오일계 용매 등에 용해, 추출시켜서 얻은 톨루엔 또는 테트라하이드로퓨란 용해성 핏치를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

비정질 탄소 전구체를 용해, 용융, 연화 또는 분산시키는 용매로는 유기 용매, 무기 용매 등을 사용할 수 있으며, 그 예로서 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 벤젠, 에탄올, 메탄올, 헥산, 사이클로헥산, 물 등을 들 수 있다. 경우에 따라서는 이들의 혼합물을 사용하여도 무방하다.

결정성 흑연 일차 입자로는 저가의 무정형 또는 판상의 결정성 흑연 입자를 사용할 수 있으며, 그 외에도 판상, 린편상, 구형 또는 섬유탄의 흑연 입자를 단독 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 물론 이 결정성 흑연으로는 천연 흑연, 인조 흑연 모두 사용할 수 있다. 결정성 흑연 일차 입자의 평균 크기는 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 또한, 보론 등의 원소를 미량 첨가한 결정성 흑연을 사용할 수도 있다.

비정질 탄소 전구체 용액으로 하나 이상의 결정성 흑연 일차 입자를 코팅, 조립(造粒)하는 공정은 결정성 흑연 일차 입자를 비정질 탄소 전구체 용액으로 혼합 조립(mixing and agglomeration)시키거나, 결정성 흑연 일차 입자에 비정질 탄소 전구체 용액을 분무 건조(spray drying)하거나, 분무 열분해(spray pyrolysis)함으로써 실시된다. 상기 조립 공정으로 동결 건조(freeze drying)를 이용한 조립 공정을 사용할 수도 있다. 상기 코팅 및 조립 공정과 거의 동시에 구형화가 진행

되어 이차 입자가 제조되며, 이 이차 입자를 그대로 활물질로 사용할 수 있으나 탄화 공정을 실시한 후 활물질로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 구형화된 이차 입자를 700-1400℃에서 탄화시켜 하나 이상의 결정성 흑연 일차 입자가 비정질 탄소로 코팅되어 있으며, 상기 비정질 탄소로 코팅된 일차 입자들이 조립(造粒)되어 실질적으로 구형인 이차 입자를 형성하고 있는 활물질을 제공한다. 상기 탄화 공정 전 또는 후에 소정의 크기를 가지는 활물질을 선별하기 위해 해쇄 및/또는 분급 공정을 실시할 수 있다.

상기한 방법들로 제조된 활물질에 대해 시차열 분석을 실시하면, 비정질 탄소의 발열 피크(P_{carbon})의 위치는 큰 변화가 없으나, 결정성 흑연의 발열 피크(P_{graphite})는 결정성 흑연의 원래 발열 피크 위치인 800℃보다 더 낮은 쪽으로 이동하므로 이들 발열 피크들이 서로 분리되지 않고 겹쳐져 쇼울더(shoulder)를 이루게 된다. 그러므로 본 발명에 따른 활물질은 비정질 탄소의 발열 피크와 결정성 흑연의 발열 피크간 온도 차이가 감소되어 약 200℃, 바람직하게는 약 100℃의 온도 차이를 나타낸다. 특히, 상기 발열 피크가 550-900℃에서 존재하고, 비정질 탄소의 발열 피크와 결정성 흑연의 발열 피크의 강도비(peak intensity ratio)인 $P_{\text{carbon}}/P_{\text{graphite}}$ 가 1 이하일 때 활물질로서 더욱 바람직한 특성을 나타내었다. $P_{\text{carbon}}/P_{\text{graphite}}$ 가 1 초과인 활물질은 비정질 탄소의 양이 상대적으로 많아서 충방전 효율 등의 전지 특성이 저하될 우려가 있다. 다만, 본 발명에 따른 활물질의 결정성 흑연 부분에 보론의 첨가된 때에는 결정성 흑연의 발열 피크가 900℃ 이상, 약 960℃ 정도에서 나타나기도 한다. 결정성 흑연 제조시 보론을 첨가하면 흑연화 온

도를 낮출수 있다는 장점이 있으므로 본 기술 분야에서는 결정성 흑연 제조시 종종 보론을 첨가하기도 한다.

상기한 바와 같이 결정성 흑연 표면에 비정질 탄소의 피막을 입히거나, 조립 구형화를 통해 결정성 흑연과 비정질 탄소의 복합화를 이루게 되면 탄화 공정시 비정질 탄소 피막이 결정성 흑연의 영향을 받아서 결정성이 증가하므로 비정질 탄소의 단점을 감소시키고, 아울러 이 비정질 탄소 피막이 결정성 흑연을 둘러싸게 되어 결정성 흑연의 단점도 감소시키게 된다.

본 기술 분야의 당업자는 상기 본 발명의 탄소재 활물질을 사용하여 공지된 전지 제조 방법에 따라 용이하게 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있을 것이다.

다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

석탄계 핏치를 테트라하이드로퓨란으로 처리하여 테트라하이드로퓨란 불용성 성분을 제거하고, 가용성 성분만으로 구성된 테트라하이드로퓨란 가용성 핏치를 제조하였다. 테트라하이드로퓨란에 석탄계 핏치를 용해시켜 제조한 용액(고형분 30%), 즉 비정질 탄소 전구체 용액을 준비하였다. 분말 조립기(Agglomaster AGM-2, Hosokawa Micron사)에 입경이 약 $5\mu\text{m}$ 인 판상 인조 흑연 300g을 투입한 후 열풍 입구 온도를 60°C 로 설정하고 펄스 제트(pulse jet) 분산을 부가하면서 전동 조립에 적합한 유동층을 형성시켰다. 상기한 바와 같이 판상 인조 흑연을 건조시



킨 후 준비해 놓은 비정질 탄소 전구체 용액 500g을 이류체(二流體) 노즐에 의해 유동하고 있는 판상 인조 흑연 분체에 약 13g/min의 속도로 분무 공급하였다. 이때, 판상 인조 흑연과 비정질 탄소 전구체의 중량비는 5:2로 하였다. 이어서 원판 회전수를 500rpm으로 행하여 비정질 탄소 전구체 용액이 코팅된 상태의 판상 인조 흑연 입자들을 회전하는 원판 상에서 굴리므로써 이 입자들이 다수개 모여 결합된 후 구형화되어 이차 입자가 형성되었다. 이와 같이 구형화된 물질을 건조시킨 후 1000℃에서 2시간 열처리하여 탄소재 활물질을 제조하였다.

실시에 2

비정질 탄소 전구체인 페놀 수지 20g을 유기 용매인 테트라하이드로퓨란에 녹여서 20% 농도의 용액을 제조하였다. 이 용액에 천연 흑연 분말 100g을 혼합하였다. 이 혼합 용액을 환류 반응시킨 후 여과하여 분말상의 탄소재 활물질 전구체를 얻었다. 이 탄소재 활물질 전구체를 1000℃에서 2시간 동안 열처리하여 활물질을 제조하였다.

비교예 1

톨루엔 가용성 핏치(toluene soluble pitch)를 1000℃에서 탄화시켜서 탄소재 활물질을 제조하였다.

비교예 2

판상 천연 흑연 90중량%와 상기 비교예 1에 따른 탄소재 활물질을 10중량%를 단순 혼합하여 탄소재 활물질을 제조하였다.

비교예 3

판상 천연 흑연을 탄소재 활물질로 사용하였다.

상기 실시예 1-2 및 비교예 1-3에 따른 활물질을 TA instrument사의 시차열 분석기를 사용하여 시차열 분석을 실시하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 시차열 분석은 대기 분위기하, 상온에서 1000℃까지 10℃/min의 속도로 온도를 상승시키는 조건으로 실시하였다. 도 1에서 보이는 바와 같이, 비교예 1(비정질 탄소만을 활물질로 사용한 경우)은 600-700℃에서 하나의 발열 피크를 나타내었으며, 비교예 3(결정성 흑연만을 활물질로 사용한 경우)은 800-900℃에서 하나의 발열 피크를 나타내었다. 비교예 2(비정질 탄소와 결정성 흑연을 단순 혼합한 경우)는 600-700℃에서 비정질 탄소의 발열 피크가, 800-900℃에서 결정성 흑연의 발열 피크가 확연히 분리되도록 나타났으며, 쇼울더를 형성하지도 않았다. 또한, 비정질 탄소 또는 결정성 흑연을 단독으로 사용했을 경우와 비교했을 때 각각의 피크가 발생하는 온도도 거의 변하지 않았다. 반면, 실시예 1 및 실시예 2의 활물질의 경우, 비정질 탄소 발열 피크는 원래 비정질 탄소의 발열 피크 위치와 큰 차이를 나타내지 않았으나 결정성 흑연의 발열 피크는 원래 결정성 흑연의 발열 피크 위치보다 약 100℃ 정도 낮은 온도로 이동되었다. 비정질 탄소의 발열 피크는 원래의 발열 피크 위치와 큰 차이는 없지만 약간 높은 온도 쪽으로 이동되는 것은 비정질 탄소 부분이 결정성 흑연과 접하고 있어 약 1000℃ 정도의 탄화 공정에서도 비정질 탄소가 일부 흑연화되기 때문인 것으로 여겨지며, 결정성 흑연의 발열 피크가 원래의 발열 피크 위치보다 약 100℃ 정도 낮은 쪽으로 이동되는 것은 비정질 탄소와 결정성 흑연이 하나의 입자를 이루므로 비정질 탄소와 결정성 흑연을 단순 혼합하

는 경우에 비해 결정성 흑연으로의 열전달이 원활하기 때문인 것으로 여겨진다.

상기 실시예 1-2 및 비교예 1-3에 따른 활물질을 음극으로 사용하고, 양극으로 리튬 전이 금속 산화물을 사용하고, 비수계 유기 전해액을 사용하여 전지를 제조한 후, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

	가역용량 (mAh/g)	비가역용량 (mAh/g)	충방전 효율 (%)	고율(1C) 용량 (mAh/g)	수명 (100회)
실시예 1	354	39	90	350	80%
실시예 2	362	38	91	350	77%
비교예 1	261	84	76	241	72%
비교예 2	327	75	81	249	63%
비교예 3	335	70	83	265	58%

상기한 표 1에서 보이는 바와 같이, 실시예 1-2에 따른 활물질은 비교예 1-3에 따른 활물질에 비해 가역 용량이 크고, 비가역 용량이 작으며, 충방전 효율, 고율에서의 용량 및 사이클 수명이 우수하다.

【발명의 효과】

시차열 분석시 발열 피크가 2개 이상이며, 이 2개 이상의 발열 피크가 서로 겹쳐져 쇼울더(shoulder)를 형성하는 탄소재 활물질은 결정성 흑연과 비정질 탄소의 단점을 최소화하고 장점을 최대화함으로써 전기화학적 특성이 우수한 전지를 제공할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

시차열 분석시 발열 피크가 2개 이상 나타나며, 상기 2개 이상의 발열 피크는 서로 겹쳐져 쇼울더(shoulder)를 이루는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 2개 이상의 발열 피크는 500-1000℃에서 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 2개 이상의 발열 피크는 550-900℃에서 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 2개 이상의 발열 피크간의 온도 차이는 200℃ 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 활물질의 발열 피크 강도비(peak intensity ratio)인 $P_{\text{carbon}}/P_{\text{graphite}}$ 가 1 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 음극 활물질은 하나 이상의 결정질 탄소 일차 입자가

비정질 탄소로 코팅되어 있으며, 상기 비정질 탄소로 코팅된 일차 입자들이 조립 (造粒)되어 실질적으로 구형인 이차 입자를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 탄소재 활물질.

【도면】

【도 1】

